

AP

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
11 **DE 33 12729 A1**

51 Int. Cl. 3:  
**G01N 15/08**

21 Aktenzeichen: P 33 12 729.8  
22 Anmeldetag: 8. 4. 83  
43 Offenlegungstag: 11. 10. 84

DE 33 12729 A1

71 Anmelder:  
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 8000 München, DE

72 Erfinder:  
Stroh, Norbert, Dipl.-Ing., 7031 Magstadt, DE;  
Chmiel, Horst, Prof.Dr.-Ing., 7250 Leonberg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 **Verfahren und Meßkammer zur Ermittlung des Porendurchmessers von Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen**

Verfahren zur Ermittlung des Porendurchmessers von Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen mittels einer Meßkammer, in der die zu untersuchende Membran dergestalt eingespannt ist, daß sie einen eine Flüssigkeit enthaltenden Teil der Meßkammer (Flüssigkeitsteil) von einem ein Gas enthaltenden Teil (Gasteil) trennt, und mit der der Zustand (Blasenpunkt) bestimmt wird, in dem das Gas vom Gasteil durch die Membran in dem Flüssigkeitsteil austritt.

In dem vollständig mit einer Netzflüssigkeit, bspw. mit Wasser oder Methanol, gefüllten und entlüfteten Flüssigkeitsteil (2) wird der Druck des nach der Entlüftung noch verbliebenen Gases um ca. 0,1 bar vermindert; darauf wird der Gasdruck in dem Gasteil (3) kontinuierlich oder stufenweise bis zum plötzlichen Abfall des Unterdrucks im Flüssigkeitsteil (2) als Kriterium für den Durchtritt der ersten Gasblasen durch die Membran (1) erhöht; die Summe der dann beiderseits der Membran (1) bestehenden Gasdrücke wird als Blasen- bzw. Transmembrandruck  $P_B$  in die Formel  $D = (4 \cdot O \cdot \cos \theta) / P_B$  mit  $O$  = Oberflächenspannung und  $\theta$  = Randwinkel der Benetzung der Flüssigkeit zur Berechnung des gesuchten Porendurchmessers  $D$  eingesetzt.

DE 33 12729 A1

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT  
zur Förderung der angewandten Forschung e.V.  
Leonrodstraße 54, 8000 München 19

82/15597-IGB

# P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Ermittlung des Porendurchmessers von Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen mittels einer Meßkammer, in der die zu untersuchende Membran dergestalt eingespannt ist, daß sie einen eine Flüssigkeit enthalten- den Teil der Meßkammer (Flüssigkeitsteil) von einem ein Gas enthaltenden Teil (Gasteil) trennt, und mit der der Zustand (Blasenpunkt) bestimmt wird, in dem Gas vom Gasteil durch die Membran in dem Flüssigkeitsteil austritt,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

daß in dem vollständig mit einer Netzflüssigkeit, bspw. mit Wasser oder Methanol, gefüllten und entlüfteten Flüssigkeits- teil (2) der Druck des nach der Entlüftung noch verbliebenen Gases um ca. 0,1 bar vermindert wird, daß darauf in dem Gas- teil (3) der Gasdruck kontinuierlich oder stufenweise bis zum plötzlichen Abfall des Unterdrucks im Flüssigkeitsteil (2) als Kriterium für den Durchtritt der ersten Gasblasen durch die Membran (1) erhöht wird, und daß die Summe der dann beider- seits der Membran (1) bestehenden Gasdrücke als Blasen- bzw. Transmembrandruck  $P_B$  in die Formel

$$D = \frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos \vartheta}{P_B}$$

mit  $\sigma$  = Oberflächenspannung und  $\vartheta$  = Randwinkel der Benetzung der Flüssigkeit zur Berechnung des gesuchten Porendurchmessers  $D$  eingesetzt wird.

- 2 -

2. Meßkammer zur Durchführung des Verfahrens nach Patentanspruch 1 bei Ermittlung des Porendurchmessers einer Flachmembran,

g e k e n n z e i c h n e t

durch eine druckaufnehmende, stabile poröse Platte (6) zur Abstützung der Membran (1).

3. Meßkammer zur Durchführung des Verfahrens nach Patentanspruch 1 bei Ermittlung des Porendurchmessers einer Hohlfasermembran,

g e k e n n z e i c h n e t

durch ein in die Meßkammer einzusetzendes Rohr (7), in das die Hohlfasermembran (8) eingebettet ist.

4. Meßkammer zur Durchführung des Verfahrens nach Patentanspruch 1,

g e k e n n z e i c h n e t

durch je einen Druckaufnehmer (4 bzw. 5) für den Gas- und den Flüssigkeitsteil (3 bzw. 2).

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT  
zur Förderung der angewandten Forschung e.V.  
Leonrodstraße 54, 8000 München 19

82/15597-IGB

Verfahren und Meßkammer zur Ermittlung des Porendurchmessers von Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Meßkammer zur Ermittlung des Porendurchmessers von Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen mittels einer Meßkammer, in der die zu untersuchende Membran dergestalt eingespannt ist, daß sie einen, eine Flüssigkeit enthaltenden Teil der Meßkammer (Flüssigkeitsteil) von einem ein Gas enthaltenden Teil (Gasteil) trennt, und mit der der Zustand (Blasenpunkt) bestimmt wird, in dem Gas vom Gasteil durch die Membran in den Flüssigkeitsteil austritt.

Für die Charakterisierung einer Filtrationsmembran sind neben den Eigenschaften des Grundmaterials die Porengröße, die Porengrößenverteilung und die Anzahl der Poren je Flächeneinheit wichtige Parameter. Die bekannten Membranherstellungsverfahren erlauben es nicht, Membranen mit einer einzigen, definierten Porengröße zu produzieren; der Porendurchmesser ist vielmehr immer mehr oder weniger breit um einen Mittelwert statistisch verteilt.

Eine insbesondere bei für die Sterilfiltration vorgesehenen Membranen, wichtige Angabe zur Charakterisierung einer Membran ist der größte Porendurchmesser. Für dessen Bestimmung sind zwei Methoden bekannt, und zwar die Blasenpunktbestimmung und der Diffusionstest, nach denen sich der größte Porendurchmesser  $D$  aus

$$D = \frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos \vartheta}{P_B}$$
 errechnet, wobei  $\sigma$  die Oberflächenspannung und  $\vartheta$  der Randwinkel der Benetzung der die Membran jeweils benetzenden Flüssigkeit und  $P_B$  im Falle der Blasenpunkt-

bestimmung der Blasenpunkt- oder Transmembrandruck sind, der dem Druck entspricht, welcher benötigt wird, um eine benetzende Flüssigkeit aus der größten Pore der Membran zu verdrängen. Die Formel für  $D$  gilt zwar nur unter den Idealbedingungen, daß die Poren rund sind und daß die Benetzung exakt bestimmbar und auch für die Porenoberfläche geltend ist, doch tut dies der besonderen Eignung der Methode der Blasenpunktbestimmung zur Ermittlung von Porendurchmessern insofern keinen Abbruch, als diese Methode sich durch ihren geringen meßtechnischen Aufwand und ihre einfache Durchführbarkeit zur Ermittlung von Werten, die in weiteren Untersuchungen näher zu bestimmen sind, auszeichnet.

Bekannte Methoden der Blasenpunktbestimmung werden durchgeführt, indem vorzugsweise visuell bestimmt wird, bei welchem Gasdruck zum ersten Mal Gasblasen durch die zu untersuchende Membran treten. Die visuelle Erfassung kleiner Gasblasen ist indessen schwierig und mit einem Unsicherheitsfaktor behaftet, so daß mit Fehlmessungen gerechnet werden muß, die bei der Reproduktion des Meßwertes bis zu 50% Abweichung ergeben.

Die Erfindung geht daher von der Aufgabe aus, ein Meßverfahren anzugeben, mit dem bei der Blasenpunktbestimmung sehr kleine, die Membran permeierende Gasmengen in kurzer Zeit auf einfache Weise gut reproduzierbar detektiert werden können. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in dem vollständig mit einer Netzflüssigkeit, bspw. mit Wasser oder Methanol, gefüllten und entlüfteten Flüssigkeitsteil der Meßkammer der Druck des nach der Entlüftung noch verbliebenen Gases um ca. 0,1 bar vermindert wird, daß darauf in dem Gasteil der Meßkammer der Gasdruck kontinuierlich oder stufenweise bis zum plötzlichen Abfall des Unterdrucks im Flüssigkeitsteil als Kriterium für den

Durchtritt der ersten Gasblasen durch die Membran erhöht wird und daß die Summe der dann beiderseits der Membran bestehenden Gasdrücke als Blasen- bzw. Transmembrandruck  $P_B$  in die eingangs genannte Formel zur Berechnung des gesuchten Porendurchmessers  $D$  eingesetzt wird. Zweckmäßige Ausbildungen der Meßkammer zur Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Das Verfahren gemäß der Erfindung ist im Prinzip für alle Filtrationsmembranen geeignet, wenn dem zu erwartenden Druck angepaßte Meßkammern verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist es bei der Prüfung von Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen, d.h. im Bereich der Porengrößen von  $0,02 - 10 \mu m$  und von  $0,001 - 0,02 \mu m$ , anzuwenden.

Die Erfindung wird nachfolgend aufgrund zweier Ausführungsbeispiele für die in Betracht kommenden Meßkammern anhand der Figuren 1 und 2 erläutert. Von diesen zeigt

die Fig.1 eine Meßkammer für Flachmembranen und die Fig.2 eine Meßkammer für Hohlfasermembranen.

Gemäß der Fig.1 ist die zu prüfende Membran 1, durch einen O-Ring abgedichtet, in eine teilbare Meßkammer eingespannt, in der sie einseitig auf einer druckaufnehmenden, stabilen porösen Platte 6 abgestützt ist. Auf beiden Seiten der Membran sind über entsprechende Bohrungen je ein Druckaufnehmer 4 und 5 sowie Anschlüsse für die Einleitung einer Netzflüssigkeit und eines Gases vorgesehen. Der unter der Membran 1 liegende Hohlraum, der Flüssigkeitsteil 2 der Meßkammer, ist so ausgebildet, daß seine vollständige Befüllung mit der Netzflüssigkeit,

- 4 -

6

bspw. Wasser oder Methanol, bei einer nahezu restlosen Entlüftung möglich ist.

Die Meßkammer für Hohlfasermembranen gemäß der Fig.2 ist im Prinzip ähnlich gestaltet. Bei ihr entfällt die Stützschiicht für die Membran. Die Hohlfasermembran 8 ist dort in ein in die Meßkammer einzusetzendes Rohr 7 eingebettet. Der die Hohlfasermembran 8 umgebende Hohlraum der Meßkammer kann der jeweiligen Filtrationsrichtung entsprechend Flüssigkeitsteil 2 oder Gasteil 3 der Meßkammer sein und umgekehrt.

Zur Messung wird nach dem Einlegen der Membran der Flüssigkeitsteil 2 mit der Netzflüssigkeit gefüllt und durch eine Drehung um 90° entlüftet. Anschließend wird mittels eines verstellbaren Kolbens oder einer anderen geeigneten Einrichtung der Druck des im Flüssigkeitsteil 2 auch nach sorgfältiger Entlüftung noch verbleibenden Gases um ca. 0,1 bar vermindert.

Der Gasteil 3 ist mit einem vorzugsweise inerten Gas, bspw. mit Stickstoff, gefüllt worden. Über ein Ventil wird jetzt kontinuierlich oder schrittweise der Gasdruck im Gasteil 3 erhöht. Im Bereich des zu erwartenden Blasendrucks können dabei entsprechend fein abgestufte Drucksteigerungen erfolgen.

Ist die Kraft des aufgebrauchten, aus Über- und Unterdruckanteil bestehenden Transmembrandrucks größer als die Kapillarkraft der benetzenden Flüssigkeit in der größten Pore der Membran, so bilden sich Gasblasen an der flüssigkeitsseitigen Membranoberfläche. Die Gasblasen vermindern den

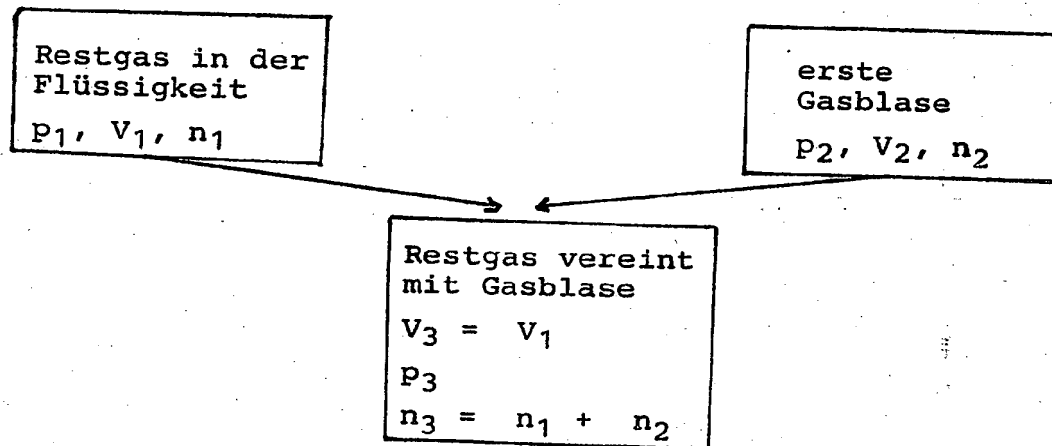
- 8 -

7

Unterdruck im Flüssigkeitsteil 2 und sind bei stetigem Gasdurchtritt durch die Membran 1 (konstanter Blasenstrom) als Druckanstieg  $\frac{dp}{dt}$  nachweisbar. Dieser Druckanstieg ist umso größer und damit auch leichter nachweisbar, umso größer der Unterdruck im Flüssigkeitsraum 2 und je kleiner die darin enthaltene Restgasmenge ist. Der bei Beginn des Druckanstiegs anliegende Transmembrandruck  $P_B$  wird zur Berechnung des Durchmessers  $D$  der größten Pore wie oben besprochen herangezogen.

Die Abhängigkeit des Druckanstiegs in der Flüssigkeit von der Höhe des Unterdrucks und der im Flüssigkeitsteil 2 befindlichen Restgasmenge bei Blasenbildung kann in erster Näherung anhand des allgemeinen Gasgesetzes abgeleitet werden.

Wird nur die erste Gasblase betrachtet, die die Membran permeiert, so veranschaulicht das folgende Schema diesen Vorgang:



Betrachtet man die Flüssigkeit als inkompressibel, so bleibt das Volumen der Restgasmenge gleich dem Volumen, das nach dem Durchtritt einer Gasblase vorliegt; es gilt daher

$$V_3 = V_1 \quad (1)$$



- 8 -

p

Die Molzahlen  $n_1$  und  $n_2$  addieren sich dabei wie folgt

$$n_3 = n_1 + n_2 \quad (2)$$

Nach dem allgemeinen Gasgesetz gilt dann

$$V_1 = \frac{n_1}{P_1} \cdot R \cdot T \quad (3)$$

und

$$V_3 = V_1 = \frac{n_1 + n_2}{P_3} \cdot R \cdot T \quad (4)$$

Aus (1), (3) und (4) kann bestimmt werden

$$\frac{n_1}{P_1} = \frac{n_1}{P_3} + \frac{n_2}{P_1 + \Delta P} \quad (5)$$

$\Delta P$  ist die Druckänderung im Flüssigkeitsteil 2, die durch eine Gasblase verursacht wird. Aus Gleichung (5) folgt

$$\Delta P = P_1 \cdot \left( 1 + \frac{n_2}{n_1} \right) - P_1 \quad (6)$$

oder auch

$$\Delta P = P_1 \cdot \frac{n_2}{n_1} \quad (7)$$

Die Druckänderung  $\Delta P$  ist nach Gleichung (7) umso größer, je kleiner die Molzahl  $n_1$  der Restgasmenge und je größer der Unterdruck  $P_1$  ist.

*g*

- Leerseite -

Nummer: 33 12 729  
Int. Cl.<sup>3</sup>: G 01 N 15/08  
Anmeldetag: 8. April 1983  
Offenlegungstag: 11. Oktober 1984

11

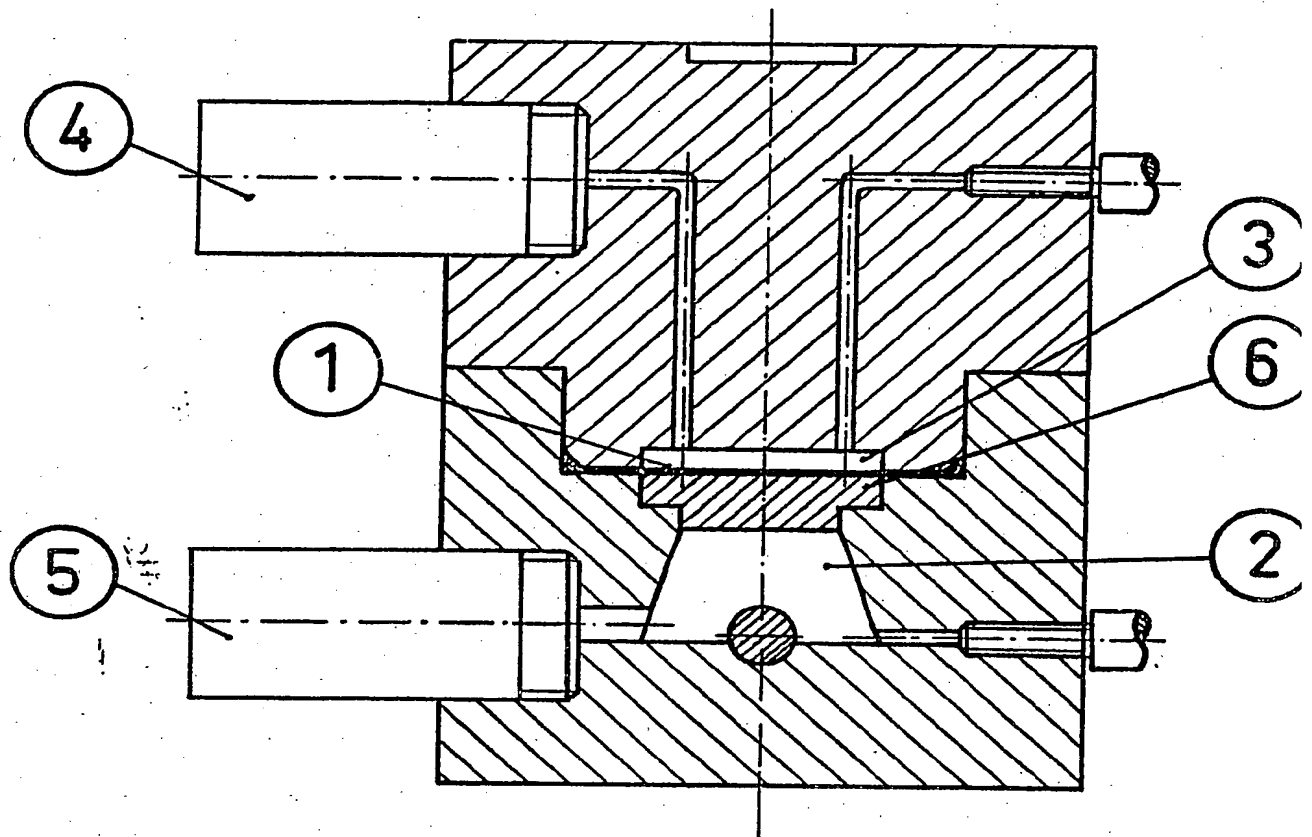


Fig.1

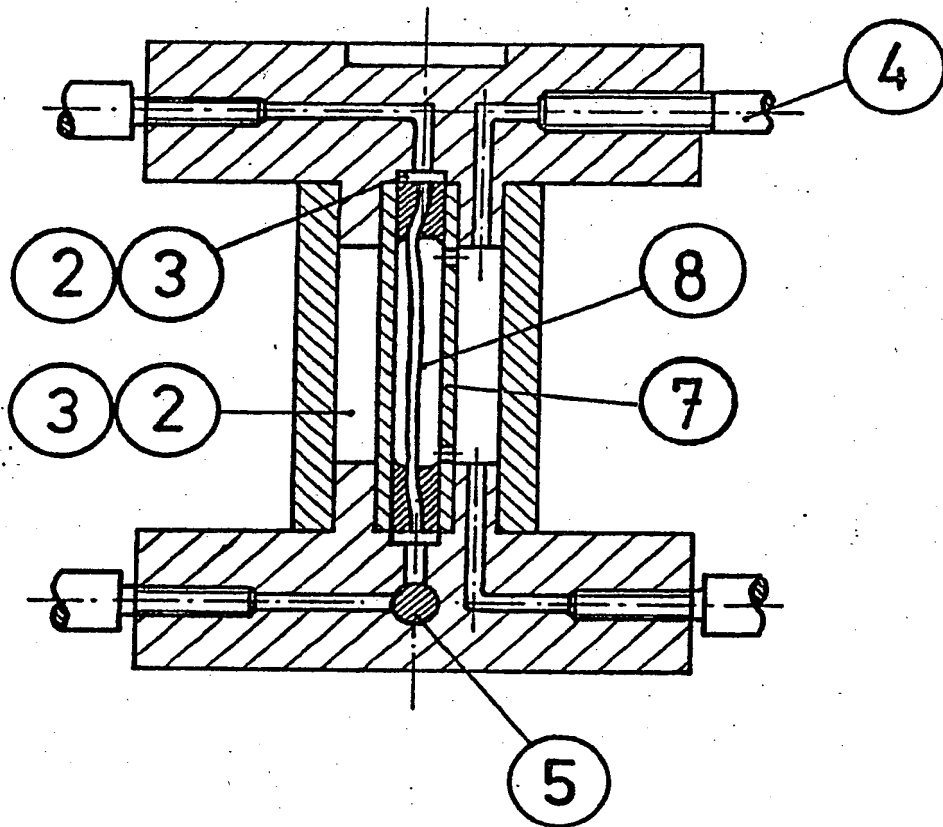


Fig.2